



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

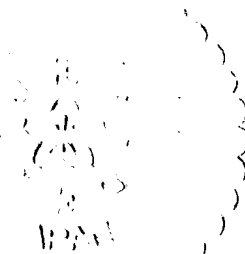
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 7 3 3 3 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 7 3 3 3 6 ]

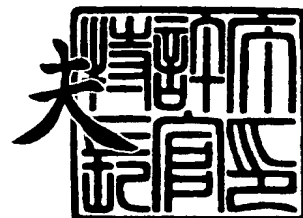
出      願      人                      富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    1 月 1 6 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 0 0 3 3 1



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04889

【提出日】 平成15年 3月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 7/00  
B01D 1/24  
B82B 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単粒子積層薄膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する支持体上に、微粒子を単粒子状態で付着させた単粒子層を有する単粒子積層薄膜。

【請求項2】 微粒子含有液体を、親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する支持体上に展開し、該微粒子含有液体の展開厚みを制御しつつ微粒子を2次元凝集させ、単粒子層を形成させることを特徴とする単粒子積層薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2次元的に凝集した微粒子が単粒子状に吸着してなる単粒子積層薄膜及びその製造方法に関するものであり、詳しくは、エレクトロニクス、バイオマテリアル等の諸分野の新たな機能性材料の創製に有用な、新規な2次元粒子薄膜、特に、2次元配列単粒子層を有する薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

本発明において単粒子積層薄膜とは、支持体基材表面上に粒子が1層で且つ2次元的に細密充填配列された状態の単粒子層を有する薄膜を指し、以下、適宜、単粒子膜と称する。

単粒子膜は、高機能触媒、高機能センサー、高機能トランスデュサー、更には、干渉薄膜、反射防止膜、微粒子の2次元マルチレンズ、調光膜、発色膜及び防曇膜等の各種光学材料、電導膜、電磁遮断用膜、LSI用基板、半導体レーザー固体素子、光記録媒体及び磁気記憶媒体等の各種電子材料、高感度感光紙等の写真材料、選択透過度、分子ふるい膜及び選択吸着等の各種分野において有用であり、種々の用途が期待される。

【0003】

支持体上に任意の薄い粒子層を作製する方法としては、スピンコート法、塗布

法、ディッピング法等が知られており、実用化されている。しかしながら、スピコート法、塗布法、ディッピング法等による支持体表面への微粒子層の作製方法は、薄膜の厚さ、層数、微粒子密度を精度良く形成したり、これらの諸条件を同時に制御することが困難であった。

一方、微粒子を用いて薄い単粒子層に近い層を形成する方法としては、粒子の水膜中での流れを利用した粒子集積法（移流集積）を用いた単粒子膜の作製方法等が知られている（例えば、特許文献1、2、3、及び、4参照。）。

これらの方法は、Langmuir-Blodgett膜作成方法（以下、適宜、LB法と称する。）として知られている。このように、支持体表面に水膜を形成させ、その水膜中での粒子の流れを利用した粒子集積法（移流集積）による単粒子膜の作製方法は、水を含む溶剤の蒸発を利用して粒子を移動させ配列する方法であり、各粒子の自立的な集積力を用いるため、溶剤の蒸発条件を制御するための精密な装置が必要であり、且つ、単粒子膜の形成に長時間を要するという問題があった。また、LB法は、水性媒体表面に、有機溶媒に溶解させた両親媒性物質を展開し、表面圧をかけることにより水性媒体表面上に単分子の膜を生成し、この膜を基板表面に写し取り、多重層に積層させる薄膜形成方法である。この方法を実施するには高い精度等が要求され、防振構造を有する精密な装置が必要である。

#### 【0004】

これらの方法のなかで、特にすぐれた方法と言われているのは移流集積法であるが、この方法を実施するためには、移流集積に必要な親水的な表面を作成し、その親水的な表面上に均一な水膜を形成し、その水性成分の蒸発を制御する必要がある、これらが達成されない限り微粒子配列膜の制御は困難であった。この問題を解決するため、微粒子を規則正しく配列させるのに有用な精密な水膜形成方法とそれを達成する装置が提案されている。（例えば、特許文献5、6参照。）この方法によって精密な薄膜形成は可能となったものの、薄膜形成速度が遅く、且つ、装置の複雑さ、蒸発制御の困難性から大量生産には適用できないという大きな問題を有していた。

#### 【0005】

## 【特許文献 1】

特開平 7-116502 号公報

## 【特許文献 2】

特開平 8-155378 号公報

## 【特許文献 3】

特開平 8-229474 号公報

## 【特許文献 4】

特開平 9-92617 号公報

## 【特許文献 5】

特開平 7-116502 号公報

## 【特許文献 6】

特開平 9-92617 号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記のような先行技術の欠点を考慮した本発明の目的は、表面に機能性微粒子が単層状態で形成された、高品質な単粒子積層薄膜を提供することにある。また、本発明の他の目的は、微粒子の凝集を制御することで、高品質な単粒子積層薄膜を迅速に、且つ、大面積で形成することのできる新規な単粒子積層薄膜の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、親水性グラフトポリマーを表面に有する基材の特性に着眼し研究を進めた結果、親水性グラフト表面を有する支持体を用いることで、上記問題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の単粒子積層薄膜は、親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する支持体上に、微粒子を単粒子状態で付着させた単粒子層を有することを特徴とする。

また、本発明の請求項 2 に係る単粒子積層薄膜の製造方法は、微粒子含有液体を親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する支持体上に展開し、該微粒

子含有液体の展開厚みを制御しつつ微粒子を2次元凝集させ、単粒子層を形成させることを特徴とする。

#### 【0008】

本発明の作用は明確ではないが、親水性グラフトポリマー表面の優れた親水性、およびその保水的な効果が移流集積を用いた粒子集積に特に有効に作用したためと推定される。

即ち、本発明においては、支持体に、親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有することから、高い親水性を有する均一な表面が形成され、そこに機能性微粒子を含有する液体を展開した際に例えば、部分的に水分が失われた領域が存在することにより生じる微粒子凝集の偏りの発性が抑制され、微粒子の2次元凝集が均一に進行することで、微粒子の配列にむらが生じることなく、規則正しく配列した単粒子薄膜が形成されるものと考えられる。また、本発明の方法によれば、この高親水性の表面の特性を活用することで、従来BM法の実施に不可欠であった特別に制御された方法や装置を使用しなくても、微粒子含有液を塗布、乾燥することにより、容易に単粒子層の形成が可能となり、大面積への適用も可能となった。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の単粒子積層薄膜は、親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する支持体上に、微粒子を単粒子状態で付着させた単粒子層を有することを特徴とする。このような単粒子積層薄膜を形成するためには、親水性基を有するグラフトポリマー鎖が存在する支持体表面に微粒子層を形成させるための液体を展開し、移流集積現象を利用して該液体の展開厚みを制御しつつ、含有される微粒子を2次元凝集させ、凝集形成させればよい。

#### 【0010】

まず、本発明の単粒子積層薄膜の製造方法の基礎的な技術である移流集積法について説明する。移流集積法は、微粒子の分散したサスペンション液（たとえば水系溶媒を用いた分散液）に、ガラスに代表される溶媒になじみやすい表面を有

し、且つ、平坦な基板を浸漬し、粒子の濃度や引き上げ速度等を制御することにより基板上に単粒子膜や多粒子膜を形成する方法である。このような移流集積は水の蒸発に伴う水の流れにより粒子が運ばれる現象を利用したものであり、この方法を適用して均一な単粒子層を形成するためには、少なくとも基板表面における均一な液膜の形成と、粒子がこの狭い空間で動き回れる滑りやすい基板という2つの要件が前提条件となっており、このことは、永山国昭著、「自己集積の自然と科学」丸善（1997年）に詳細に記載されている。さらに、基板表面に形成された液膜の上を粒子が移動しつつ、集積化するためには、表面張力由来の横毛細管力と液膜の蒸発に伴う液体の流れによる応力の2つの力が必要であり、これらがバランス良く作用しなければ、迅速に、均一な微粒子の配列を形成することは困難であり、従来はこの2つの応力をバランスをとるために特殊な装置を使用していたのは従来の技術の欄で述べたとおりである。

#### 【0011】

本発明の方法においては、高い親水性を有する親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する支持体を用いたことにより、移流集積が起こるための必要な要件のうち、安定なぬれ膜（液膜）の形成が達成され、このことにより、液膜中において、液の流れによる微粒子集積力と横毛細管力が微粒子に与える応力を損なうことなく、微粒子が液膜中、或いは、液膜表面を束縛されずに自由に移動することが可能となったため、塗布法により特別の装置も必要とせず、容易に単粒子積層薄膜を得ることが可能となった。この特性は、グラフト親水膜中のグラフトポリマー鎖の高い運動性に起因するものと考えられる。即ち、親水性グラフトポリマー鎖は片末端が支持体と結合しているが、他の末端、即ち、親水性の官能基を有する末端はフリーの状態で存在するため、高い運動性と保水性を有している。このため、親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を用いてグラフト親水膜を形成することで、いままで困難であった均一な液膜の形成やその制御が容易になり、従来必要とされていた液膜制御のために精密な装置を使用しなくても単粒子層を形成できるものと考えられる。

#### 【0012】

次に、本発明を単粒子積層薄膜の構成を順次説明する。



### <親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する支持体>

本発明の支持体における前記表面とは、親水性グラフトポリマー鎖が存在し、高い親水性を有する表面のことを指し、以下、適宜、親水性表面と称する。このような表面は、親水性グラフトポリマー鎖が直接支持体表面に結合しているものでもよく、また、支持体表面にグラフトポリマーが結合しやすい中間層を設けてその層に親水性ポリマーがグラフトされているものでもよい。

#### 【0013】

更に、本発明における親水性表面には、親水性グラフトポリマー鎖が幹高分子化合物に結合したポリマー、若しくは、親水性グラフトポリマー鎖が幹高分子化合物に結合しており、かつ、架橋しうる官能基が導入されたポリマーを用いて、塗布或いは塗布架橋により支持体表面上に配置されたものや、ポリマー末端に架橋性基を有する親水性ポリマーと架橋剤とを含む組成物を用いて、塗布或いは塗布架橋により支持体表面上に配置されたものも包含される。

#### 【0014】

本発明の親水性グラフトポリマー鎖の特徴は、ポリマーの片末端が支持体表面に直接、若しくは、支持体表面に形成された中間層に結合し、親水性を示すグラフト鎖部分が実質的に架橋されていない構造を有することにある。この構造により親水性を発現するポリマー部分の運動性が制限されたり、強固な架橋構造内に埋没されることがなく、高い運動性を保持できる。このため、高い親水性を発現し、この表面における液膜の形成性が良好で、粒子集積法に有利に作用するものと考えられる。

このような親水性グラフトポリマー鎖の分子量は、 $M_w$  500～500万の範囲であり、好ましい分子量は $M_w$  1000～100万の範囲であり、更に好ましくは $M_w$  2000～50万の範囲である。

#### 【0015】

本発明においては、(a) 親水性グラフトポリマー鎖が直接支持体表面若しくは支持体表面上に設けた中間層の上に結合しているものを「表面グラフト」と称し、(b) 親水性グラフトポリマー鎖がポリマー架橋膜構造の中に導入されているものを用いる場合は「親水性グラフト鎖導入架橋親水層」と称する。また、本

発明では支持体若しくは支持体上に中間層を設けた材料を「基材」と称する。

以下、前記親水性表面を形成するための方法について説明する。

#### 【0016】

##### [(a) 表面グラフトの作製方法]

基材上にグラフトポリマーからなる親水性基を有する表面を作製する方法としては、基材とグラフトポリマーとを化学結合にて付着させる方法と、基材を基点として重合可能な2重結合を有する化合物を重合させグラフトポリマーとする2つの方法がある。

#### 【0017】

##### (基材とグラフトポリマーとを化学結合にて付着させる方法)

まず、基材とグラフトポリマーとを化学結合にて付着させる方法について説明する。

この方法においては、ポリマーの末端若しくは側鎖に基材と反応する官能基を有するポリマーを使用し、この官能基と、基材表面の官能基とを化学反応させることでグラフトさせることができる。基材と反応する官能基としては、基材表面の官能基と反応し得るものであれば特に限定はないが、例えば、アルコキシシランのようなシランカップリング基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、エポキシ基、アリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基等を挙げることができる。ポリマーの末端若しくは側鎖に反応性官能基を有するポリマーとして特に有用な化合物は、トリアルコキシシリル基をポリマー末端に有する親水性ポリマー、アミノ基をポリマー末端に有する親水性ポリマー、カルボキシル基をポリマー末端に有する親水性ポリマー、エポキシ基をポリマー末端に有する親水性ポリマー、イソシアネート基をポリマー末端に有する親水性ポリマーである。

また、この時に使用される親水性ポリマーとしては、親水性であれば特に限定はないが、具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びそれらの塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセトアミドなどを挙げることができる。その他、以下の表面グラフト重合で使用される親水性モノマーの重合体、若し

くは親水性モノマーを含む共重合体を有利に使用することができる。

#### 【0018】

(基材を基点として重合可能な2重結合を有する化合物を重合させ、グラフトポリマーを形成させる方法)

基材を基点として重合可能な2重結合を有する化合物を重合させ、グラフトポリマーを形成させる方法は、一般的には表面グラフト重合と呼ばれる。表面グラフト重合とは、プラズマ照射、光照射、加熱などの方法で基材表面上に活性種を与え、基材と接するように配置された重合可能な2重結合を有する化合物を重合によって基材と結合させる方法を指す。

#### 【0019】

本発明を実施するための表面グラフト重合法としては、文献記載の公知の方法をいずれも使用することができる。例えば、新高分子実験学10、高分子学会編、1994年、共立出版(株)発行、P135には、表面グラフト重合法として光グラフト重合法、プラズマ照射グラフト重合法が記載されている。また、吸着技術便覧、NTS(株)、竹内監修、1999.2発行、p203、p695には、 $\gamma$ 線、電子線等の放射線照射グラフト重合法が記載されている。光グラフト重合法の具体的方法としては、特開昭63-92658号公報、特開平10-296895号公報及び特開平11-119413号公報に記載の方法を使用することができる。プラズマ照射グラフト重合法、放射線照射グラフト重合法においては、上記記載の文献、及びY. Ikada et al, *Macromolecules* vol. 19, page 1804 (1986)などに記載の方法を適用することができる。

#### 【0020】

具体的には、PETなどの高分子表面を、プラズマ、若しくは、電子線にて処理して表面にラジカルを発生させ、その後、その活性表面と親水性官能基を有するモノマーとを反応させることによりグラフトポリマー表面層、即ち、親水性基を有する表面層(親水性表面)を得ることができる。

光グラフト重合は、上記記載の文献のほかに、特開昭53-17407号公報(関西ペイント)や、特開2000-212313号公報(大日本インキ)に記

載されるように、フィルム基材の表面に光重合性組成物を塗布し、その後、水性ラジカル重合化合物とを接触させて光を照射することによっても実施することができる。

#### 【0021】

親水性グラフトポリマー鎖を形成するのに有用な化合物は、重合可能な2重結合を有しており、かつ、親水性の性質を兼ね備えていることが必要である。これらの化合物としては、分子内に2重結合を有していれば、親水性ポリマーでも、親水性オリゴマーでも、親水性モノマーでも、これらいずれの化合物をも用いることができる。特に有用な化合物は親水性モノマーである。

本発明で有用な親水性モノマーとは、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の荷電に解離し得る酸性基を有するモノマーが挙げられるが、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、シアノ基、などの非イオン性の基を有する親水性モノマーを用いることもできる。

#### 【0022】

本発明において、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。例えば、(メタ)アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン酸塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、スチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン(メタ)アクリレート、3-スルホプロピレン(メタ)アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート若しくはそれらの塩、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-トリメチルアンモニウムプロピル(メタ)アクリレート、3-トリメチルアンモニウムプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N, N-トリ

リメチルーN-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)アンモニウムクロライド、などを使用することができる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなども有用である。

#### 【0023】

また上記の光グラフト反応以外にも、本発明に必要な表面親水性グラフトポリマーを作成するのに有用な他の方法として、最近注目される表面グラフト重合法として原子移動ラジカル重合を利用する方法が挙げられる。この方法を用いることでグラフトポリマー表面に高密度、且つ、均一に親水性の官能基を有する親水性グラフトポリマーの作成が可能となった。この重合法はマチヤゼウスキら(K. Matyjaszewski et al.), 「ポリマープレプリント (Polymer Preprints)」, 2000年, 第41巻, p. 411、ブルエニングら(M.L. Bruening et al.), 「J. Am. Chem. Soc.」, 2000年, 第122巻, p. 7616、及び「マクロモレキュールス (Macromolecules)」, 2002年, 第35巻, p. 1175に詳細に記載され、この重合方法を本発明の親水性表面の形成に適用することができる。

#### 【0024】

##### [(b) 親水性グラフト鎖導入架橋親水層の作製方法]

本発明の親水性グラフト鎖が導入された架橋親水層は、一般的にグラフト重合体の合成法として公知の方法を用いてグラフトポリマーを作製し、それを架橋することで作製することができる。具体的には、グラフト重合体の合成は“グラフト重合とその応用”井手文雄著、昭和52年発行、高分子刊行会、及び“新高分子実験学2、高分子の合成・反応”高分子学会編、共立出版(株)(1995)に記載されている。

#### 【0025】

グラフト重合体の合成は、基本的に、1. 幹高分子から枝モノマーを重合させる、2. 幹高分子に枝高分子を結合させる、3. 幹高分子に枝高分子を共重合さ

せる（マクロマー法）、の3つの方法に分けられる。これらの3つの方法のうち、いずれを使用しても本発明における親水性表面を作製することができるが、特に、製造適性、膜構造の制御という観点からは「3. マクロマー法」が優れている。マクロマーを使用したグラフトポリマーの合成は前記の“新高分子実験学2、高分子の合成・反応” 高分子学会編、共立出版（株）1995に記載されている。また、山下雄他著“マクロモノマーの化学と工業” アイピーシー、1989にも詳しく記載されている。

具体的には、アクリル酸、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、N-ビニルアセトアミドなど、上記の有機架橋親水層として具体的に記載した親水性モノマーを使用して文献記載の方法に従い親水性マクロマーを合成することができる。

#### 【0026】

これらの親水性マクロマーを合成後、親水性グラフト鎖が導入された架橋親水層を作製する方法は、上記の親水性マクロマーと反応性官能基を有する他のモノマーと共重合させ、グラフト共重合ポリマーを合成しその後、合成したグラフト共重合ポリマーとポリマーの反応性官能基と反応する架橋剤とを支持体上に塗布し、熱により反応させて架橋させ作製する方法である。また、他の方法としては、親水性マクロマーと光架橋性基、若しくは重合性基を有するグラフトポリマーを合成し、それを支持体上に塗布して光照射により反応させて架橋させ作製する方法が挙げられる。

#### 【0027】

このようにして、基材上に親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面（親水性表面）を設けることができる。親水性表面を形成する層の膜厚は目的により選択できるが、一般的には $0.001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.01\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲が更に好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。膜厚が薄すぎても、厚すぎても移流集積現象を起こさせる液膜形成には好ましくない。

#### 【0028】

〔微粒子〕

次に、単粒子層を形成する微粒子について述べる。本発明に適用し得る微粒子の種類には特別の限定はなく、単粒子積層薄膜の目的とする機能に応じて適宜選択することができる。また、微粒子のサイズも目的に応じて選択されるが、単粒子層の特性上、一般的にはナノメートル、ミクロンレベルの微粒子が対象とされる。

微粒子を構成する素材としては、有機ポリマー、天然もしくは合成のタンパク質、セラミックや金属等の無機材料及びそれらの複合物が挙げられ、特に、半導体粒子、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、等の無機微粒子や、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリオレフィンなどの高分子微粒子等が好適なものとして挙げられる。また、薄膜の使用目的に応じて、合成蛋白質、天然蛋白質などの微粒子、液晶マイクロカプセル、熱相変化型粒子などを用いることもできる。

微粒子の粒径は、一般的には0.1 nmから20  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、1 nmから10  $\mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましく、5 nmから5  $\mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。

#### 【0029】

用いられる微粒子は、機能性表面の目的に応じて適宜選択すればよい。また、微粒子の粒径も目的に応じて選択することができる。本発明の好ましい態様においては、微粒子は移流集積現象により配列して単粒子層を形成するものであり、この現象が起こるには微粒子の移動の自由度が重要であることから、表面に存在するグラフトポリマーと粒子との相互作用はない方が好ましい。したがって、グラフトポリマーにおける親水性の官能基等との相互作用のない粒子が選択される。特にグラフトポリマーとイオンの相互作用する粒子は移流集積現象による微粒子の運動を妨げるため好ましくない。

微粒子の所望される特性を損なわない限りにおいて、任意の微粒子に表面処理を施してグラフトポリマーとの相互作用性を低下させて使用することも可能である。

#### 【0030】

以下に、本発明の単粒子積層薄膜に用い得る微粒子の好ましい例を示すが、本

発明はこれに限定されるものではない。これらの機能性の微粒子については、表面の単粒子層に付与しようとする機能性に応じて説明する。

#### 1-1. 反射防止部材用微粒子

本発明に係る単粒子層を反射防止機能の目的で用いる場合には、微粒子として、樹脂微粒子、及び、金属酸化物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。このような微粒子を用いることで、画像表示体表面へ好適に用いられる、均一で優れた反射防止能を有し、画像コントラストを低下させることなく鮮明な画像を得ることができ、優れた耐久性を達成し得る反射防止材料に好適に用い得る粗面化部材を提供することができる。

#### 【0031】

樹脂微粒子ではコアと呼ばれる微粒子の中心部分は有機ポリマーであり、金属酸化物微粒子としては、シリカ ( $\text{SiO}_2$ )、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) などが好適なものとして挙げられる。また、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク等のいわゆる透明顔料、白色顔料と呼ばれる顔料微粒子なども以下に述べる好ましい形状を有するものであれば使用することができる。

樹脂微粒子としては耐久性の観点から硬度の高いものが好ましく、具体的には例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの樹脂からなる球状微粒子が挙げられ、なかでも、架橋樹脂微粒子が好ましい。

本発明の粗面化部材を特に反射防止材料として用いる場合には、反射を防止すべき波長 ( $\lambda$ ) に対して、 $\lambda/4$  となるように膜厚を制御することが効果の観点からは好ましい。

#### 【0032】

#### 1-2. 導電膜用微粒子

本発明に係る単粒子層を導電膜の目的で用いる場合には、微粒子として、導電性樹脂微粒子、導電性或いは半導体の金属微粒子、金属酸化物微粒子、及び、金属化合物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。



導電性金属微粒子又は金属酸化物微粒子としては、比抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性金属化合物粉末であれば幅広く用いることができ、具体的には、例えば、銀 (Ag)、金 (Au)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、錫 (Sn)、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe)、白金 (Pt)、イリジウム (Ir)、オスミウム (Os)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) などの単体とその合金の他、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ )、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、ITO (Indium Tin Oxide)、酸化ルテニウム ( $\text{RuO}_2$ )、などを用いることができる。

また、半導体としての特性を有する金属酸化物、金属化合物微粒子を用いてもよく、例えば、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_2$ 、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ などの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、さらには、 $\text{MgInO}$ 、 $\text{CaGaO}$ などのスピネル形化合物微粒子、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{HfN}$ などの導電性窒化物微粒子、 $\text{LaB}$ などの導電性ホウ化物微粒子などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上の混合物として用いることができる。

### 【0033】

#### 1-3. 表面抗菌性材料用微粒子

本発明に係る単粒子層を抗菌性機能の目的で用いる場合には、微粒子として、抗菌作用、殺菌作用を有する金属或いは金属酸化物微粒子を用いることが好ましい。

このような金属(化合物)微粒子を形成し得る材料としては、具体的には、例えば、銀 (Ag)、銅 (Cu) などの殺菌性を有する金属単体と、これらを1種以上含有するその合金、或いはこれらの金属酸化物が挙げられる。また、金属化合物半導体であって、蛍光灯や太陽光など紫外領域の波長を含む光の照射によって殺菌作用を発現する酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム等、及び、これらを白金、金、パラジウム、銀、銅、ニッケル、コバルト、ロジウム、ニオブ、スズなどで修飾した金属化合物などが挙げられる。

## 【0034】

## 1-4. 紫外線吸収部材用微粒子

本発明に係る単粒子層を紫外線吸収機能の目的で用いる場合には、微粒子として、例えば、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化クロム、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物微粒子を用いることが、紫外線A、B領域（光波長280～400nm）における高い遮蔽機能を有するため好ましい。本発明において、基材として高分子化合物を用い、これと複合化することにより紫外線遮蔽フィルム・シートとしての高い機能と加工性が発現され、種々の応用が期待される。また、金属酸化物の紫外線遮蔽効果を利用して高分子素材の耐光性を改良することも期待される。

## 【0035】

## 1-5. 光学材料用微粒子

本発明の単粒子積層薄膜を光学機器に用いられるカラーフィルター、シャープカットフィルター、非線形光学材料などに用いる場合に適用する微粒子としては、CdS、CdSe等の半導体又は金等の金属からなる微粒子が挙げられ、基材としてシリカガラス又はアルミナガラスを用いることで、カラーフィルターなどに好適に用いられるのみならず、3次の光非線形感受率が高いことが確認されてから、光スイッチ、光メモリ用材料などの非線形光学材料として期待される。ここで用いられる微粒子としては、具体的には、金、白金、銀、パラジウム等の貴金属又はその合金等が挙げられ、安定性の観点から、金、白金等のアルカリによって急激に溶解することのない物質等が好適に挙げられる。

## 【0036】

また、非線形光学材料として好適な金属（化合物）の超微粒子としては、具体的には、例えば、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、オスミウム（Os）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、ルテニウム（Ru）などの単体と、これらを1種以上含有するその合金であって、10～1000オングストロームの平均粒子径を有する超微粒子が挙げられる。なお、この粒子径は1次粒子、2次粒子のいずれであってもよいが、可視光を散乱させないものが好ましい。なかでも、トルエン等の溶剤中に独立

分散した粒径10nm以下の、Au, Pt, Pd, Rh, Agから選ばれた貴金属微粒子、あるいはTi, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Y, W, Sn, Ge, In, Gaから選ばれた金属微粒子が好適に挙げられる。

#### 【0037】

##### 1-7. 有機発光素子用微粒子

微粒子として、ホットキャリアーによる励起によって発光する有機色素分子が凝集した微粒子を用い、電極を有する基材表面にこれらによる層を形成することで、本発明の単粒子積層薄膜により有機発光素子を形成することができる。ここで用いられる有機色素としては以下のようなものが挙げられるが、もちろんそれらに限定されるものではなく、固体光機能素子の使用目的等を考慮して適宜選択される。

#### 【0038】

p-ビス[2-(5-フェニルオキサゾール)]ベンゼン(POPPOP)等の青色発光のオキサゾール系色素；クマリン2、クマリン6、クマリン7、クマリン24、クマリン30、クマリン102、クマリン540等の緑色発光のクマリン系色素；ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101、ローダミン110、ローダミン590、ローダミン640等の赤色発光のローダミン系(赤色)色素；およびオキサジン1、オキサジン4、オキサジン9、オキサジン118等の近赤外領域の発光が得られ、特に光通信に適合した光機能素子に好適なオキサジン系色素などが挙げられる。

さらにフタロシアニン、ヨウ化シアニン化合物等のシアニン系色素等をも挙げられる。なお、これらの色素を選択する際に、アクリル樹脂等の高分子に溶解しやすいものを選択することが薄膜形成の目的上好ましい。そのような色素としては、POPPOP、クマリン2、クマリン6、クマリン30、ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101等が挙げられる。

#### 【0039】

また、有機エレクトロ・ルミネッセンス(EL)膜に使われる有機分子、例えば8-ヒドロキシキノリンアルミニウム(AlQ<sub>3</sub>)、1,4-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル、ポリパラフェニレンビニレン(PPV)誘導体、ジ

スチリルアリレン誘導体、スチリルビフェニル誘導体、フェナントロリン誘導体等、あるいは該有機分子に添加物を加えた媒体などにより形成された微粒子であってもよい。

#### 【0040】

(支持体)

本発明において極性基を有するグラフトポリマー鎖が存在する表面を形成するのに使用される支持体基材としては、寸度的に安定な板状物であり、必要な可撓性、強度、耐久性等を満たせばいずれのものも使用できるが、光透過性を必要とする透明支持体を選択する場合には、例えば、ガラス、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）等が挙げられる。また、透明性を必要としない場合の支持体基材としては、上記のものに加えて、紙、プラスチックがラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等を挙げることができる。

これらは、用途及び吸着される微粒子との関係に応じて適宜選択されるが、加工性、透明性の観点からは、高分子樹脂からなる表面を有する基材が好ましく、具体的には、樹脂フィルム、表面に樹脂が被覆されているガラスなどの透明無機基材、表面層が樹脂層からなる複合材のいずれも好適である。

#### 【0041】

表面に樹脂が被覆されている基材としては、表面に樹脂フィルムが貼着された積層板、プライマー処理された基材、ハードコート処理された基材などが代表例として挙げられる。表面層が樹脂層からなる複合材としては、裏面に接着剤層が設けられた樹脂シール材、ガラスと樹脂との積層体である合わせガラスなどが代表例として挙げられる。

平面性に優れた支持体であれば、どのようなものであっても、粒子集積法に適用する支持体として好適であるといえる。

#### 【0042】

本発明の単粒子積層薄膜を製造するには、前記機能性を有する微粒子を支持体上に適用するのに用いる微粒子含有液体を調製し、支持体の親水性表面に展開し、液体の膜厚を制御しながら乾燥し、溶媒を除去すればよい。

〔微粒子含有液体の調製〕

微粒子含有液体は適切な溶媒中に前記機能性微粒子を水系溶媒中に分散させて調製すればよい。このときの微粒子の含有量は0.1～50質量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.5～20質量%の範囲である。微粒子は多すぎても少なすぎても均一な集積を生じにくくなる。

【0043】

分散媒としては、親水性表面との親和性の観点から水系溶媒が好ましく、具体的には、例えば、水、メタノール、エタノールなどのアルコール類、THF、ジオキサン、エチレングリコール、ジメチルエーテルなどのエーテル類などが挙げられる。

【0044】

〔塗布、乾燥〕

前記のように調製した微粒子含有液体を親水性表面に展開するには、これらの液体をスピンコート法、バーコート法など公知の塗布法により塗布すればよい。

また、永山国昭らが提案した特開平7-116502号、特開平9-92617号、特開平6-339625号の各公報に記載の、微粒子を配列させる目的で用いられた精密な水膜形成方法やそこに用いられている装置を親水性表面に液膜を形成する際に使用することもできる。

【0045】

本発明の特定親水性表面を用いれば、前記特開平7-116502号公報に記載の如き、特殊な装置や方法を用いなくても、一般的な塗布、乾燥方法により大きな面積で規則正しく配列された単粒子層を形成することができるというまでもない。

本発明の方法において、「（液膜の）展開厚みを制御しつつ微粒子を2次元凝集させ」るためには、下記の如く、液体の塗布量と乾燥条件とを調製すればよい。

塗布量は展開時のウェット塗布量で  $0.1 \text{ g/cm}^2 \sim 100 \text{ g/cm}^2$  の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは  $0.5 \text{ g/cm}^2 \sim 10 \text{ g/cm}^2$  の範囲である。支持体表面が高い親水性を有するため、このように単に液体を塗布することにより、支持体表面に均一な膜厚の液膜が形成される。

形成された液膜を乾燥するに従い、溶媒の除去による液の移動が生じ、表面張力とともに液膜中あるいは液膜表面に存在する微粒子に応力が掛かり、微粒子は 2 次元凝集し、単粒子状態で支持体表面に配列される。

このとき、乾燥が急激であると微粒子が不均一に凝集したり、微粒子同士が有着を生じる虞があり、2 次元凝集を生じにくくなるため、使用する溶媒にもよるが、一般に乾燥温度は  $180^\circ\text{C}$  以下であることが好ましい。乾燥温度は好ましくは室温  $\sim 80^\circ\text{C}$  の範囲である。なかでも、室温程度で徐々に時間をかけて乾燥することが均一な単粒子配列を形成する観点から好ましい。

好ましい乾燥時間は 10 秒  $\sim$  10 時間の範囲で有り、より好ましくは、1 分から 6 時間の範囲である。水を分散媒として用いる場合には、3  $\sim$  6 時間程度が好ましい。

#### 【0046】

このようにして得られた本発明の単粒子積層薄膜は、任意の微粒子が、均一に、1 層で且つ二次元的に細密充填配列された単粒子層を有するため、薄膜表面に任意の機能を容易に付与することができ、その応用範囲は広い。

微粒子が単粒子層を形成している状態は、例えば、透過型電子顕微鏡にて観察することにより容易に確認することができる。

#### 【0047】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

##### (実施例 1)

〔親水性グラフトポリマーを表面に有する支持体基材の作成〕

(シリコン基板上への開始剤の固定)

重合開始基が結合したシランカップリング剤 (5-トリクロロシリルフェニル

)-2-ブロモ-2-メチルプロピオネートは下記文献記載の方法にて合成した (C. J. Hawker ら著、「マクロモレキュールズ (Macromolecules)」1999年第32巻、P1424)。

基板として用いたシリコン板はピランハ液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ ) に終夜浸漬し、イオン交換水で十分洗浄し、水中に保存した。アルゴン気流下、水中から取り出したシリコン基板を窒素で表面の水分がなくなるまで乾燥させたのち、アルゴン気流下、シランカップリング剤の1%脱水トルエン溶液に終夜浸漬した。その後、シリコン基板を取り出し、トルエン、メタノールで洗浄した。

#### 【0048】

(表面修飾シリコン基板からの親水性表面グラフトポリマーの合成)

1リットルのセパラブルフラスコにイオン交換水55.2gをいれ、次に水酸化ナトリウム16g (0.40mol)を加え溶解させた。つぎにこの溶液に氷浴下、アクリル酸28.8g (0.40mol)を徐々に滴下し、pH7に調製した。この溶液にAr気流下、塩化銅(I)0.891g (9.0mmol)、2,2'-ビピリジル 3.12g (20.0mmol)を加え、均一となるまで攪拌した。次に、上記の方法で作成したシリコンウエハを溶液に浸し、一晚攪拌した。反応停止後、水で洗浄した。さらにメタノールを含ませた布 (ベムコットン) で表面をこすり洗浄することで、表面グラフトポリマーを有する基材Aを得た。

エリプソメトリー (J. A. Woollam社製 VB-250) で膜厚を測定したところ100nmの膜厚でグラフトされていることが確かめられた。エリプソメトリーで、複数箇所を測定したところ、いずれの個所において測定してもほぼ同じ厚みであり、均一な厚みのグラフト膜が形成されていることが判明した。

#### 【0049】

[グラフトポリマーを有する支持体への移流集積法による微粒子膜の形成]

上記で作成した親水性表面を有する基板Aの上にカルボキシ末端ポリスチレン粒子水分散液 (微粒子平均粒径1.0 $\mu\text{m}$ 、濃度1.0質量%、ポリサイエンス社製) をワイヤバー#8を使用し塗布し、そのまま室温に放置し、5時間乾燥し

た。乾燥の後、水洗を行い、表面にポリスチレン粒子層を有する薄膜部材Bを得た。

〔2次元集積性の評価〕

得られた部材Bの表面を透過型電子顕微鏡（J E O L J E M-200CX）にて、6000倍で観察したところ、微粒子が単層で規則正しく配列しているのが確認できた。

【0050】

（比較例1）

〔グラフトポリマーを有しない支持体への移流集積法による微粒子膜の形成〕

基板として用いるシリコン板はピランハ液（ $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$ ）に終夜浸漬し、イオン交換水で十分洗浄し、表面親水性とした。この基板に実施例1における親水性表面グラフトポリマーの合成を行なうことなく、実施例1と同様な方法で移流集積法による微粒子膜の形成を試みた。得られた粒子膜の表面SEM写真の観察したところ、粒子は表面にランダムに付着しており、実施例1に見られたような規則配列構造は認められなかった。

【0051】

（比較例2）

〔グラフトポリマーを有する支持体への吸着による微粒子膜の形成〕

実施例1で作成した基板Aをカルボキシ末端ポリスチレン粒子1.0質量%水分散液（ポリサイエンス社製：実施例1で用いたもの）の中に1時間浸漬し、取り出した後、水洗して、表面SEM観察を行った。表面にはほとんど粒子の付着は認められなかった。このことから移流集積法を用いた粒子付着はグラフト膜のカルボキシル基と粒子のカルボキシル基との静電的な相互作用だけで起こっているのではないことが確認された。

【0052】

（実施例2）

〔グラフトポリマーを有する支持体への移流集積法による微粒子膜の形成〕

実施例1で作成したグラフト基板Aの上にシリカ粒子分散液（平均粒径1.0  $\mu\text{m}$ 、濃度1.0質量%、宇部日東化成社製）をワイヤバー#8を使用し塗布し



，そのまま室温に放置し、5時間乾燥した。乾燥の後、水洗を行い、表面にポリスチレン粒子を付着させた薄膜部材Cを得た。

〔2次元集積性の評価〕

得られた部材Cの表面を透過型電子顕微鏡（J E O L J E M-200CX）にて、6000倍で観察したところ、微粒子が単層で規則正しく配列しているのが確認できた。

【0053】

【発明の効果】

本発明によれば、表面に機能性微粒子が単層状態で形成された、高品質な単粒子積層薄膜を提供することができる。また、本発明の単粒子積層薄膜の製造方法によれば、微粒子の凝集を制御することで、前記高品質な単粒子積層薄膜を迅速に、且つ、大面積で容易に形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面に機能性微粒子が単層状態で形成された、高品質な単粒子積層薄膜、その製造方法を提供する。

【解決手段】 親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する支持体上に、微粒子を単粒子状態で付着させた単粒子層を有することを特徴とする。このような単粒子積層薄膜は、微粒子含有液体等を親水性グラフトポリマー鎖が存在する表面を有する支持体上に展開し、該微粒子含有液体等の展開厚みを制御しつつ微粒子を2次元凝集させ、単粒子層を形成させることにより製造しうる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 3 3 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社